

Virasto täyttää:

Patentihakemus nro F1 91 3436Hakemispäivä 16.7.91

Surretyt alkupäivät.

Tullut julkiseksi:

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PL 154 (Albertinkatu 25 A)

00181 Helsinki

PATENTTIHAKEMUS**Hakija täyttää:****Hakija(t):**

Täydellinen nimi

NESTE OY

Kotipaikka (kunta)

Espoo

Osoite

Keilaniemi

02150 Espoo

(Jos useat yhdessä hakevat patenttia, ilmoitus siitä, onko joku heistä oikeutettu kaikkien puolesta vastaanottamaan patenttiviraston ilmoitukset)

Asiamies:

Nimi, kotipaikka ja osoite

Seppo Laine Ky

Lönnrotinkatu 19 A, 00120 Helsinki

Keksi(jä)t:

Nimi ja osoite

- 1) Tuomo Suntola, Vasamatie 25, 02360 Espoo
- 2) Suvi Haukka, Kymintie 42 A, 00560 Helsinki
- 3) Arla Kytökivi, Servin-Maijan tie 6 G 98, 02150 Espoo
- 4) Eeva-Liisa Lakomaa, Soukanahde 7 F 116, 02360 Espoo
- 5) Marina Lindblad, Kankurinkatu 2 A 18, 00150 Helsinki

Keksinnön nimitys:

(Mikäli mahdollista myös ruotsiksi)

Menetelmä halutun metallipitoisuuden omaavien heterogenisten katalyyttien valmistamiseksi - Förfarande för framställning av heterogena katalysatorer med önskad metallhalt

Etuokeus:

Päivä, maa ja numero

(Täytetään vain, jos hakemus perustuu aikaisempaan hakemukseen)

Jakamalla erotettu hakemus

Kantahakemuksen nro

Lohkaistu

»

Pyydetty alkupäivä

Liitteet: Hakemuskirjan jäljennös Selitys 3 kpl:eenä Vaatimukset suom ~~XX/91~~ » Tiivistelmä suom./ruots. » 2 kpl piirustuslehtiä » Tarvittavat tiedot PL 8 a §:n mukaisesta mikro-organismin talletuksesta Siirtokirja Valtakirja Etuoikeustodistus

Helsinki

16. päivänä heinäkuuta 1991

Maksut: Perusmaksu 1100 mk

Allekirjoitus

Christoffer Sundman

 Lisämaksu jokaisesta 10 viittävästä patenttivaatimuksesta 400 mk Viitejulkaisumaksu 150 mk

Menetelmä halutun metallipitoisuuden omaavien heterogeenisten katalyyttien valmistamiseksi

Esillä olevan keksinnön kohteena on patenttivaatimusten 1 ja 9 johdantojen mukainen menetelmä kantajasta ja ainakin yhdestä katalyyttisesti aktiivisesta aineesta koostuvan heterogeenisen katalyytin valmistamiseksi.

Tällaisen menetelmän mukaan katalyyttisesti aktiivista osalajia tai tämän prekursoria sisältävä reagenssi syötetään reaktiotilaan, jossa se höyryfaasissa saatetaan reagoimaan kantajan pinnan kanssa.

Valmistettaessa heterogeenisia katalyyttejä on katalyyttisesti aktiiviset aineet perinteisesti saatettu kantaja-aineen pintaan nestefaarista esim. impregnoimalla, saostamalla tai ioninvaihdolla. Lähtöaineina on tällöin käytetty kemiallisia yhdisteitä, usein suoloja, jotka liukenevat tunnettuihin liuottimiin. Tavallisimmin käytettyjä liuottimia ovat vesi ja alkoholit.

Valmistettavan katalyytin metallipitoisuutta säädellään impregnointiteknikassa muuttamalla metalliyhdisteen pitoisuutta liuoksessa ja käyttämällä tiettyä etukäteen laskettua liuosmäärää, joka impregnoidaan kokonaan huokoiseen kantaja materiaaliin.

Tämän perinteisen katalyytinvalmistuksen epäkohtana on se, että tarvitaan monta erilaista työvaihetta, jolloin valmistusvirheiden riski kasvaa. Katalyytin valmistus on hyvin herkkä olosuhteille ja vaatii siten tarkkaa kontrollia. Eräs toinen epäkohta liittyy liuottimien käyttöön. Liuottimet reagoivat näet usein kantajamateriaalin kanssa aiheuttaen pintarakenteeseen muutoksia. Liuottimissa on lisäksi usein epäpuhtauksia, jotka voivat vaikuttaa katalyytin aktiivisuuteen.

Nestefaasimenetelmien epäkohtien poistamiseksi on kehitetty erilaisia kaasufaasimenetelmiä, joissa kantajamateriaalit

saatetaan reagoimaan kaasu- tai höyryfaasissa olevien reagenssien kanssa, jotka sisältävät katalyyttisesti aktiivista osaslajia tai tämän prekursoria. Kaasufaasissa valmistetessa metalliyhdisteen pitoisuutta lopputuotteessa säädetään yleensä annosteemalla kaasua tietty määrä.

Näillä tunnetuilla kaasufaasimenetelmillä metalliyhdisten keskimääräinen pitoisuus saadaan säädetyksi, mutta samanaikeisesti ei voida vaikuttaa aktiivisen osaslajin jakaumaan kantajalla. Usein esiintyy aktiivisen komponentin kasautumista saarekkeiksi, jolloin kaikki metalliyhdisten molekyylit eivät ole käytettävissä katalyyttisesti aktiivisina kohdina.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan menetelmä, jolla voidaan valmistaa heterogeenisia katalyyttejä, joilla on haluttu aktiivisen osaslajin pitoisuus.

Keksintö perustuu kahteen perusajatukseen. Niinpä menetelmässä pyritään ensinnäkin aikaansaamaan tilanne, jossa kaasufaasissa olevien aineiden sitoutuminen kantajan pintaan määräytyy ensisijaisesti kantajan pinnan ominaisuuksien perusteella. Esillä olevan hakemuksen puitteissa tätä ilmiötä kutsutaan pintasidosselektiivisyydeksi. Pyritään näet saavuttamaan sellaiset reaktio-olosuhteet, joissa reagenssin sisältämät osaslajit sitoutuvat selektiivisesti käytettävissä oleviin pinnan sidospaikoihin muodostaen pysyviä pintasidoksia. Mitkä sidospaikat kulloinkin ovat käytettävissä pysyvän lopputuotteen aikaansaamiseksi määräytyy mm. kantajan pintarakenteen, reaktiolämpötilan ja muiden reaktioparametrien sekä reagenssin reaktiivisuuden ja sen reaktiossa muodostan sidosenergian mukaan. Ne pinnan ominaisuudet, jotka eniten vaikuttavat lopputulokseen, ovat kantajan pintaatomien rakennegeometria ja niiden elektronijakautuma (eli pinnan energiapotentiaali).

Menetelmässä noudatettavat reaktiolämpötila ja -aika sekä muut vastaavat olosuhteet riippuvat kantaja/reaktantti-

parista. Kantajasta ja reaktantista riippumatta keksinnön mukaan toteutettavalle menetelmälle on kuitenkin tunnusomaista, että pintasidosselektiivisyyden varmistamiseksi reagenssin höyrynpaine pidetään niin korkeana ja reaktioaika niin pitkänä, että reagenssin määrä on ainakin yhtä suuri kuin kulloinkin käytettävissä olevien pintasidospaikkojen määrä.

Esillä olevan keksinnön mukaan saavutetaan pintasidosselektiivisyysvaatimuksen toteuttamisella aktiivisen osaslajin tasainen jakautuma kyllästyvien pintareaktioiden avulla. Pintareaktioiden kyllästymisen hyväksikäyttö antaa aktiiviselle osaslajille tasaisen jakautuman ja ohjaa samalla aktiivisten osaslajien pitoisuuden kyllästyystasolle, joka määräytyy reaktioon osallistuvien pintasidospaikkojen määrästä. Tästä syystä keksinnön toisena perusajatuksena on se, että niiden pintasidospaikkojen määrä, jotka asetetun lämpötilan, syötettävän reagenssin sekä kantajan pinnan kemiallisen rakenteen mukaan ovat käytettävissä pysyvän pintareaktiotuotteen aikaansaamiseksi, pitää ainakin likimain vastata katalyyttisesti aktiivisen aineen haluttua määrää valmistettavassa katalyytissä. Keksinnön mukaan pintasidospaikkojen määrään vaikutetaan tällöin kahdella pääasiallisella tavalla, nimittäin reaktiolämpötilan säädöllä ja/tai reagenssin sopivalla valinnalla.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimusten 1 ja 9 tunnusmerkkiosissa.

Keksinnössä yhdistetään pintaselektiivisyyden ja säädeltävyyden edut. Niinpä keksinnön avulla voidaan saada aikaan hetero-geeninen katalyytti, jonka aktiivisuus pienelläkin katalyytti-metallimäärällä on yhtä korkea kuin sellaisen suuremman metallimäärän omaavan katalyytin aktiivisuus, joka on valmistettu perinteisellä tavalla. Samalla saadaan lopputuotteen metallipitoisuus tarkasti säädetyksi ennalta valittua pitoisuutta vastaavaksi.

Tämän hakemuksen puitteissa käytetään seuraavia määritelmiä:

Katalyyttireagensillä tarkoitetaan kaasumaiseen muotoon saatettavaa lähtöainetta, joka kantajan pinnalla reagoidessaan muodostaa katalyyttisesti aktiivisen kohdan tai sen synnyttämiseen tarvittavan prekursorin. Katalyyttireagenssi-nä voidaan käyttää mitä tä-hansa heterogenisten katalyyttien valmistukseen tavallisesti käytettyä, höyrystettävää tai kaasumaisessa muodossa olevaa yhdistettä. Kyseeseen tullevat siten mm. alkuainemetallit, kuten sinkki, metalliyhdisteet, kuten reniumoksidit, metallihalidit, kuten halogeneenikromiyhdisteet, volframikloridit ja -oksikloridit, sekä metallikompleksit, kuten $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ja $\text{Mg}(\text{thd})_2$. Organometalliyhdisteet

ja he

Prekursorilla tarkoitetaan aktiivisen osaslajin mahdollisia (inaktiivisia) esimuotoja, joista aktiivinen osaslaji on saatavissa sopivan käsittelyn avulla.

Aktiivisella osaslajilla tarkoitetaan kantajan pinnassa olevaa katalyyttisesti aktiivista komponenttia, joka voi olla esim. atomin, ionin, molekyylin, kemialliseen yhdisteen tai kompleksin muodossa. Tavallisesti aktiivinen osaslaji käsitteää kantajan pinnalla olevan metalli-ionin tai -atomin tai metalliyhdisteen.

Kantaja on kiinteässä faasissa oleva aine, jolla on ainakin suhteellisen laaja pinta, jolle katalyyttisesti aktiivinen aine tai sen yhdiste voidaan kiinnittää. BET-menetelmällä määritettynä kantajan pinta-ala on tyypillisesti 10...1000 m^2/g . Kantaja voi koostua epäorgaanisesta oksidista, kuten piidioksidista (silikageelista), alumiinioksidista, thoriumoksidista, zirkoniumoksidista, magnesiumoksidista tai näiden seoksesta. Tämän tyypiset kantajat ovat oleellisesti katalyyttisesti inaktiivisia. Kantajana voidaan myös käyttää ainetta, joka jo omalta osaltaan katalysoi haluttua kemiallista reaktiota. Esimerkkeinä mainittakoon luonnolliset ja syntetiset zeoliitit. Myös inaktiiviset kantajat, joiden pintaan on sitoutunut katalyyttisesti aktiivisen aineen osasla-

jeja, ovat tämän hakemuksen puitteissa kantajia. Niinpä esim. valmistettaessa bimetallikatalyyttejä, muodostaa kantajaan kiinnittynyt ensimmäinen osaslaji osan toisen osalajin kantajapinnasta.

Reaktiotila on se tila, jossa kantaja ja reagenssit saatetaan vuorovaikutukseen keskenään.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän tarkoituksena on yhdistää pintasidosselektiivisyys ja säädeltävyys aktiivisen osalajin pitoisuuden suhteen. Keksinnön eräänä keskeisenä ominaisuutena on pintasidosselektiiviselle menetelmälle ominaisen pintareaktion kyllästymisen säilyttäminen.

Keksinnön mukainen menetelmä käsittää periaatteessa kolme vaihetta, joista esi- ja jälkikäsittelyvaiheet ovat edullisia eräissä keksinnön suoritusmuodoissa, vaikka ne eivät keksinnön perusratkaisun kannalta ole välttämättömiä.

Pintasidosselektiivisen reaktiotilanteen aikaansaamiseksi kaikki reagenssit sekä esikäsittelyä, katalyyttisesti aktiivisen osalajin kiinnittämistä että jälkikäsittelyä varten tuodaan reaktiotilaan kaasuina, tyypillisesti yksi kerrallaan. Höyrystetyn katalyyttireagenssin höyrynpaine pidetään tällöin niin korkeana ja vuorovaikutus-aika kantajan pinnan kanssa niin pitkänä, että reagenssia on ainakin yhtä paljon ja edullisesti sitä on ylimäärin suhteessa kantaja-aineen sidospaikoihin. Suhteessa sen atomi- tai molekyylikerroksen (nk. monolayer) määrään, joka täyttää kaikki kantajan pinnan käytettävissä olevat sidospaikat, käytetään tavallisesti noin 1...100-kertaista, edullisesti noin 1...2-kertaista ylimäärää. Osalajin monolayer-määrä on laskettavissa esim. BET-menetelmällä määritetyn kantajan pinta-alan ja pinnan molekyylirakenteen perusteella.

Keksinnön mukaan luodaan sellaiset olosuhteet, joissa kaasufaasissa oleva reagenssi reagoidessaan kantajan pinnan kanssa täyttää kaikki tai oleellisesti kaikki käytettävissä olevat sidospaikat, jolloin aikaansaadaan pinnan kyllästyminen ko. lämpötilassa.

Reagenssin kondensaation estämiseksi reaktiolämpötilaa ei saa laskea oleellisesti reagenssin höyrystymiseen käytettävän lämpötilan alle. Reagenssia ei myöskään saa päästää kondensoitumaan matkallaan reaktiotilaan. Lähtöaine, sen höyryn lämpötila sekä käytettävä lämpötila valitaan sitten, ettei lähtöaineen hajoamista ja mahdollista hajoamistuotteiden kondensoitumista pääse tapahtumaan.

Kokeellisesti voidaan määrittää lämpötilaikkuna eli lämpötilaväli, jossa reaktio edullisesti suoritetaan. Tällaisen ikkunan alarajan määräät höyristettävän reagenssin kondensoitumislämpötila sekä halutun pintasidoksen syntymiseen tarvittava aktivointi-energia. Katalyyttireagenssin kondensoitumislämpötilaa ei näet voida pitää lämpötilan alarajana, mikäli tämä lämpötila ei riitä antamaan reagenssille aktivoinkynnyksen ylittämiseen tarvittavaa energiota. Ylärajana on alempi seuraavista lämpötiloista: reagenssin hajoamislämpötila tai se lämpötila, jossa kantajaan kemisorboitunut osaslaji tai sen prekursori alkaa oleellisesti desorboitua halutuista sidospaikoista. Reagenssi valitaan niin, että kemisorption edellyttämä aktivointienergia ylitetään lämpötilassa, jossa desorptio halutuista sidospaikoista ei ole vielä merkitsevä. Aktivointi- ja desorptioenergiat eivät yleensä ole tunnettuja, joten sopivan reaktantin valinta ja lämpötilan etsintä on tehtävä kokeellisesti.

Katalyyttireagenssin höyry ja kantajan välinen reaktio voidaan suorittaa korotetussa paineessa, normaali-ilman-paineessa tai alipaineessa. Keksinnön erään sovellusmuodon mukaan toimitaan 0,1...100 mbar:n paineessa. Etuna alipaineen käytöstä on se, että puhtaus reaktiotilassa paranee ja diffuusionopeus lisääntyy. Toinen edullinen sovellusmuoto on normaalilla ilmanpaineen käyttö. Tämän etuna on yksinkertaisempi laitteisto. Ilmanpaineen prosessia on edullista käyttää, kun reagenssilla reaktio-olosuhteissa on ilmanpaineen suuruusluokkaa oleva osapaine, mieluummin yli noin 100 mbar.

Reaktioaikaan vaikuttaa pääasiassa kaasumolekyylien tunkeutuminen kantajan huokosiin. Kaasun diffuusio kantajahiuksien väliin on hyvin nopea verrattuna huokosten sisään suuntautuvaan diffuusioon. Reaktioaika valitaan niin pitkäksi, että aktiivista komponenttia sisältävä kaasu on riittävässä vuorovaikutuksessa kantajan sidospaikkojen kanssa ja aikaan saadaan haluttu pinnan kyllästyminen. Suoritetuissa kokeissa 0,1...10 tunnin, tavallisesti 0,5...2 tunnin aika osoittautui riittäväksi tämän tavoitteen saavuttamiseksi käytettyllä 1...20 g:n kantajamäärällä.

Erässä edullisessa sovellusmuodossa suojakaasuvirtaus johdetaan staattisen kantajapatsaan läpi nopeudella, joka on huomattavasti reagenssin termistä nopeutta pienempi. Edullisimmin kantajakaasun nopeus valitaan siten, että se ainakin likimain vastaa kantajan huokosiin reaktio-olosuhteissa toteutuvaa tunkeutumisnopeutta. Kyllästymistekniikan ansiosta voidaan näet käyttää alhaista virtausnopeutta, joka varmistaa efektiivisen reagenssin ja pinnan välisen vuorovaikutuksen. Yksittäiset reagenssimolekyylit tekevät lukuisia törmäyksiä pinnan kanssa, mikä puolestaan johtaa siihen, että kantajan sidospaikat saadaan tehokkaasti täytetyiksi ilman merkittävää makroskooppista yliannostusta. Tyypillinen syöttönopeus tässä sovellusmuodossa on noin 10 cm/min. Kyllästytilanteen toteaminen voidaan tehdä määrittämällä valmiista lopputuotteesta aktiivisen osaslajin tai prekursorin pitoisuus siitä osasta, joka reaktiossa on ollut kantajapatsaan yläosassa (eli kaasun tulopäässä) ja vastaavasti sen alaosassa (eli poistopäässä). Mikäli saatavat pitoisuudet ovat yhtä suuret, niin kyllästyminen on saavutettu.

Esikäsittelyn avulla pyritään aikaansaamaan määräty määrä haluttuja sidospaikkoja kiinnitettävälle katalyyttisesti aktiiviselle komponentille. Esikäsittely voidaan suorittaa lämpökäsittelynä tai kemiallisena käsittelynä tai näiden yhdistelmänä.

Katalyytin ominaisuuksien optimoimiseksi voidaan sille tarvittaessa suorittaa jälkikäsittely. Tämä voi esim. koostua

lämpökäsittelystä, jossa katalyytti kuumennetaan haluttuun lämpötilaan, joka tavallisesti on kiinnityslämpötilaa ainakin jonkin verran korkeampi. Kun halutaan muuttaa katalyytisesti aktiivisen kohdan hapetusastetta suoritetaan lämpökäsittely hapettavissa tai vastaavasti pelkistävissä olosuhteissa. Jälkikäsittelyssä voidaan myös saattaa valmistettu katalyytti vuorovaikutukseen aktiivisen osaslajin sidosympäristöön tai pintaan sitoutuneeseen prekursoriin vaikuttavan höyryyn, esim. vesihöyryyn, kanssa.

Edellä esitetyn pintasidosselektiivisen menetelmän puitteissa kemisorboituvan aktiiviosaslajin pitoisuutta säädellään keksinnön mukaan kyllästystason kautta, mikä voi tapahtua esim. vaikuttamalla

- reaktio-olosuhteisiin (A),
- pintareaktioon osallistuvaan pintaan (B) ja
- kaasufaasissa tuotavaan reagenssiin (C).

Saavutettava pintareaktion kyllästystaso määräytyy näiden kolmen mainitun osatekijän yhteisvaikutuksesta.

Perussäätelykeinona voidaan pitää reaktio-olosuhteita A. Reaktio-olosuhteista tärkein säätelyparametri on reaktiolämpötila. Reaktiolämpötilan muuttumisen rajat ja niiden säätelyvaikutus riippuu oleellisesti pintareaktioon osallistuvasta pinnasta B ja reagenssista C. Kukin B/C-yhdistelmä tuottaa sille ominaisen lämpötilaikkunan ja pitoisuuden säätelyalueen.

Reaktiolämpötilan säätelyrajat (lämpötilaikkuna) määräytyvät kyllästymisolosuhteiden säilymisestä. Reaktiolämpötilaa voidaan käyttää kyllästystason säätelyyn, mikäli pinnalla B on reagenssille C erilaisen aktivointienergian tarvitsevia tai erilaisen sidosenergian muodostavia sidospaikkoja. Mikäli pinnalla on reagenssille vain yhden tyyppisiä sidospaikkoja (=samman aktivointienergian ja saman sidosenergian omaavia sidospaikkoja) on kyllästystaso reaktiolämpötilasta riippumaton reaktion lämpötilaikkunan rajoissa.

Mikäli pinnalla on reagenssille kahdenlaisen aktivointienergian E_{a1} ja E_{a2} ($E_{a1} < E_{a2}$) tarvitsevia sidospaikkoja voidaan reaktion lämpötilaikkunan rajoissa löytää rajalämpötila (tai muutoksen lämpötila-alue), jonka alapuolella vain aktivointienergian E_{a1} tarvitsevat sidokset muodostuvat ja jonka yläpuolella kummankin aktivointienergian E_{a1} :n ja E_{a2} :n tarvitsevat sidokset muodostuvat. Tällöin reaktiolämpötilaa voidaan käyttää kahden erilaisen kyllästystason toteuttamiseen.

Mikäli pinnalla on reagenssille kahdenlaisen sidosenergian E_{s1} ja E_{s2} ($E_{s1} < E_{s2}$) muodostavia sidospaikkoja, voidaan reaktion lämpötilaikkunan rajoissa löytää rajalämpötila (tai muutoksen lämpötila-alue), jonka alapuolella sekä E_{s1} :n että E_{s2} :n muodostavat sidokset säilyvät ja jonka yläpuolella vain E_{s1} :n muodostamat sidokset säilyvät. Myös tässä tapauksessa voidaan reaktiolämpötilaa käyttää kahden erilaisen kyllästystason toteuttamiseen.

Sekä aktivointienergia E_a että sidosenergiat E_s voivat olla jakautuneita, jolloin pinnalla B on reagenssille tarjolla sidospaikkoja, joiden tarvitsemat aktivointienergiat ovat jakautuneet välille $E_a(\min) \dots E_a(\max)$ ja joiden muodostama sidosenergia on jakautunut välille $E_s(\min) \dots E_s(\max)$.

Jakautuneen aktivointi- tai sidosenergian tapauksessa voidaan reaktion lämpötilaa käyttää kyllästystason säätelyyn ko. energijakautumien määräämisenä rajoissa.

Edellä esitetyn perusteella keksinnön eräs edullinen soveltuusmuoto käsittää sen, että reaktion lämpötila asetetaan arvoon, jossa syötettävän reagenssin kanssa reagoi pysyvä pintasidoksen muodostaen vain osa kaikista niistä pinnan sidospaikoista, jotka periaatteessa ovat käytettävissä lämpötilan ala- ja ylärajan välisellä lämpötila-alueella. Edullisesti lämpötila saatetaan arvoon, jossa syötettävän reagenssin kanssa reagoivat ainakin kahden eri korkean aktivointi-energiakynnyksen omaavat pintasidospaikat.

Keksinnön toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan lämpötila saatetaan taas sellaiseen arvoon, jossa syötettävä reagenssin kanssa reagoivat keskenään samansuuruisen aktivointi-energian omaavat pintasidospaikat.

Kuten selityksen yleisessä osassa todettiin, voidaan pysyvän lopputuotteen muodostavaan reaktion osallistuvien pintasidospaikkojen määrään vaikuttaa paitsi reaktiolämpötilan säädöllä myös reagenssin valinnalla. Niinpä eksinnön erään edullisen sovellutusmuodon mukaan syötettävä reagenssi valitaan siten, että vain osa kaikista asetetussa lämpötilassa käytettävissä olevista pintasidospaikoista voi reagoida pysyvän reaktiotuotteen muodostaen reagenssin kanssa. Tällöin valitaan esim. sellainen reagenssi, joka reagoi vain kemiallisesti samankaltaisten pintasidospaikkojen kanssa. Tällaisia reagenssejä ovat ne, jotka reagoivat vain pinnan hydroksyyliryhmien kanssa, kuten kromyylihalidit. Toisen vaihtoeodon mukaan valitaan reagenssi, joka molekyylikoeltaan on niin iso, etteivät sen molekyylit voi kiinnittyä vieräkkäisiin pintasidospaikkoihin. Pintaan kiinnittyneenä tällainen molekyyli "varjostaa" viereisiä pintasidospaikkoja estääniiden täyttymisen.

Keksintää ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selostuksen ja sovellutusesimerkkien avulla. Todettakoon, että annettavassa selostuksessa on kuvattu ai-noastaan muutama eksinnön edullinen sovellutusmuoto. Keksinnön puitteissa voidaan kuitenkin ajatella alla esitettävistä yksityiskohdista poikkeaviakin ratkaisuja.

Kuviossa 1 on esitetty titaanin pitoisuus reaktiokierrosten lukumäärän funktiona muutettaessa kantajan pinnan pintasidospaikkojen lukumäärää toistetuilla pintareaktioilla.

Kuviossa 2 on esitetty eri kromireagensseistä silikageeliin kiinnittyneen kromin määrä esikuumennuslämpötilan funktiona.

Seuraavassa annetaan vielä yhteenvedo niistä erilaisista säätelytavoista, joilla kiinnitettävän aktiivisen metalli-

komponentin pitoisuutta katalyytissä voidaan säädellä pintasidoselektiivisen prosessin mukaan toimittaessa. Samoilla menetelmillä voidaan säädellä myös aktiivisen kohdan modifioimiseksi käytettävien lisääaineiden/ligandien pitoisuutta.

A: Reaktiolämpötilaa voidaan muuttaa siten, että aikaansaadaan halutut olosuhteet pintasidosreaktioille

B: Pintaan voidaan vaikuttaa:

- estoreagenssillä, joka deaktivoi käytettävissä olevia sidospaikoja,
- pintasidospaikkoja lisääväällä reagenssillä, ja
- toistetuilla pintareaktioilla, joilla muutetaan pinnan kemiallista luonnetta.

C: Reagenssin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa:

- valitsemalla kemialliselta reaktiotavaltaan erilaisia reagenssimolekyylejä,
- valitsemalla erikokoisia reagenssimolekyylejä

Reaktiolämpötila:

Kantajan sidospaikkojen potentiaalienergia vaihtelee sidospaikan ja sen välittömän lähiympäristön mukaan. Kaasuna pinnalle tuotava metalliyhdiste vaatii tietyn energian, jotta muodostuisi kemiallinen sidos ko. sidospaikan kanssa. Reaktiolämpötilaa nostamalla tuodaan lissäenergiaa, jolloin suuremman energiamäärän vaativat sidokset pystyvät muodostumaan. Kun lämpötilaa nostetaan, alkaa metalliyhdisteen desorptio pinnasta kasvaa. Täten reaktiolla voidaan kokeellisesti määrittää reaktioikkuna, jonka alarajan määrästä metalliyhdisteen kondensoitumislämpötila ja/tai reaktiokynnyksen ylittämiseen tarvittava lämpötila ja ylärajan määrästä joko reagenssin hajoamislämpötila tai lämpötila, missä reagenssi oleellisesti desorboituu.

Lämpötilaikkunan sisällä voidaan vielä rajata metalliyhdisteen sitoutuminen joko kaikkiin käytettävissä oleviin sidospaikkoihin tai vain tietyn sidosenergian ylittäviin tai tietyn aktivointienergian alittaviin sidospaikkoihin.

Esimerkkinä esitetään $TiCl_4$:n sitoutuminen silikaan eri lämpötiloissa (esimerkki 1).

Estoreagenssin käyttö:

Sidospaikkoihin voidaan selektiivisesti kiinnittää katalyyttireaktion kannalta inertti molekyyli, joka deaktivoi energialtaan määrätyt sidospaikat. Tällöin kiinnitettävälle molekyylille jäädä vähemmän sidospaikkoja ja metallipitoisuus pienenee. Estoreagenssi voidaan metalliyhdisteen kiinnityksen jälkeen myös poistaa tai muuttaa kemiallisesti toiseen muotoon, mikäli se häiritsee katalyyttistä reaktiota tai sidospaikat halutaan täyttää toisella aktiivisella metalliyhdisteellä..

Esimerkkinä esitetään heksametyylidisilatsaanin käyttö estoreagenssinä ennen kromiasetyyliaasetonaatin kiinnittämistä silikaan (esimerkki 2).

Pintasidospaikkoja lisäävä reagenssi:

Pintasidospaikkoja voidaan lisätä myös kemiallisesti sopivan reagenssin avulla. Tällöin reagenssi voi olla esimerkiksi vesihöyry, jonka annetaan reagoida käytetyn pinnan kanssa määrätyssä lämpötilassa. Tässä reaktiossa pintaan stabiloituu OH-lämpötilaa ja kyseista pintaan vastaava OH-tiheys. Jos esimerkiksi bimetallikatalyytin valmistuksessa halutaan ensimmäiseksi pinnalle tuotavan metallin pitoisuuteen, poistetaan lämpökäsittelyllä OH-sidospaikkoja ja tuodaan ensimmainen metalli. Tämän jälkeen pinta vesihöyrykäsittellään, minkä jälkeen toista metallia voidaan saada kiinnitetyksi enemmän. Esimerkkiin liittyy oleellisesti myös toinen tapa lisätä OH-sidospaikkoja. Jos ensimmäiseksi pinnalle tuotava yhdiste on metallihalogenidi, korvautuu vesihöyrykäsittelyssä halogenidi-ionit OH-ryhmillä vetyhalogenidien vapautuessa. Tällöin luodaan uusia sidospaikkoja toiseksi tuotavalle metallia sisältävälle reagenssille.

Kantajan pinnan modifiointi toistetuilla pintareaktioilla:

Kantajan sidospaikkojen määräään pinnalla voidaan vaikuttaa muuttamalla pinnan kemiallista luonnetta toistuvien pinta-reaktioiden avulla ennen varsinaisen katalyyttisesti kiinnostavan reagénssin reaktiota. Modifioinnissa on kyse vähintään kahden erilaisen pintareaktion vuorottelusta yhden tai useamman kerran siten, että pinnan kyllästyminen saavutetaan kunkin reaktion aikana.

Tyypillisesti yksi reaktioista on metallia sisältävän reagenssin ja pinnan välinen reaktio. Tämän jälkeen suoritettavassa yhdessä tai useammassa reaktiossa voidaan pintaan kemiallisesti kiinnittyneestä reagenssista poistaa mahdollisia ylimääräisiä ryhmiä ja luoda uusia sidospaikkoja jatkoa varten. Uusia sidospaikkoja voi esimerkiksi syntyä, kun kiinnittyneestä reagenssista poistetaan ligandeja, jolloin paljastetaan ligandien varjoon jääneitä alkuperäisen pinnan sidospaikkoja. Uusia sidospaikkoja voidaan myös luoda vaihtoreaktiossa kiinnittyneen reagenssin ja seuraavan reaktion reagenssin välillä, jolloin reaktioita vuorotellen toistettaessa muodostuu jotakin yhdistettä, esim. oksidia tai nitridia. Muodostuvan yhdisteen kidemuotoon voidaan tietyissä tapauksissa vaikuttaa valitsemalla lähtöpinnan sidospaikat (esikäsittelyn avulla) ja reaktiolämpötila siten, että titetyt reaktiotyypit ovat vallitsevia.

Esimerkkeinä pinnan modifioinnista ennen varsinaisen reagenssin reaktiota esitetään alumiinioksidin (esim. 3) ja titaniooksidin (esim. 4) kasvattaminen silikalle.

Erilaiset reagenssimolekylit:

Kemialliselta luonteeltaan eri tavoin reagoivat molekyylit antavat erilaisen aktiivisen metalliyhdistepitoisuuden.

Esimerkiksi kromyylikloridi (CrO_2Cl_2) ja kromiasetyyliasetonaatti ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) kiinnittyvät erilaisiin sidospaikkoihin. Kromyylikloridi reagoi pinnan hydroksyyliryhmien kanssa va-

pauttaen 1 tai 2 HCl molekyyliä/sitoutunut Cr. Cr(acac)₃ sen sijaan reagoi H-sidoksellisiin pintapaikkoihin, jolloin yksi kolmesta ligandista irtoaa. Cr-pitoisuus voidaan kromylikloridilla säädellä silikalla välillä 1,8...5 p-% ja asetyyliasetonaatilla välillä 0,6...2,4 p-%, kun silikan esikuumennuks on tehty 820...200°C:ssa.

WOCl₄ ja WC₆ ovat kooltaan melko samanlaiset, mutta pinta-sidoksen muodostumisen suhteenvaihto on erilainen. Tästä on esimerkkinä volframin sitoutuminen aluminalle WOCl₄:sta ja WCl₆:sta. Reaktio tapahtuu pinnan hydroksyyliryhmien kanssa vaihtoreaktiolla, jolloin vapautuu 1 tai 2 HCl-molekyyliä jokaista kiinnittynytä W-osaslajimolekyyliä kohti.

Yllä mainittuja reaktioita havainnollistavat esimerkit 5 ja 6.

Reagenssimolekylin koko:

Kemiallisen luonteen ohella myös koko vaikuttaa kyllästystasoon. Molekyylikooltaan erisuuret metalliyhdisteet antavat mahdollisuuden säädellä aktiivisten osaslajien etäisyyttä toisistaan. Molekyylin kokoa kasvattamalla saadaan metalliatomit kauemmaksi toisistaan, koska kyllästystilassa riittävän reaktiolämpötilan vallitessa metalliyhdistettä ei kondensoidu jo kiinnittyneen yhdisteen päälle (ks. esimerkki 7). Esimerkki 7 on osittain lisäys esimerkkiin 5. Yhtenä syynä erilaiseen kyllästystasoon voidaan pitää kemiallisen luonteen ohella molekyylien erilaista kokoa, sillä esimerkkilämpötilassa 450°C hydroksyyliryhmien ja H-sidoksellisten ryhmien suhteellinen osuus pinnalla on lähes sama.

Esimerkki 1:

Reaktiolämpötilan vaikutus

SiO₂ esikäsiteteltiin 16 h 450°C:sessa ilmassa ja 4 h typessä 70 mbar:n paineessa. Silikaa (7 g) kuumennettiin typessä 70 mbar:n paineessa reaktiolämötilaan, joka oli 175°C tai

450°C. Reaktiotilaan tuotiin typpivirrassa 2 tunnin ajan $TiCl_4$ -höyryä. Huuhdeltiin silikaa typessä 2 h reaktiolämpötilassa, jäähdytettiin. Silikan Ti-pitoisuus määritettiin. Ti-pitoisuudet olivat 3,3 p-% 175°C:n ja 2,6 p-% 450°C:n reaktion jälkeen. Myös Cl/Ti-suhde muuttuu 2,8:sta 2:een, kun reaktiolämpötila muutetaan 175°C:sta 450°C:seen. Tämä osoittaa, että $TiCl_4$ kiinnittyy paremmin kahteen OH-ryhmään, kun reaktiolämpötila on korkempi. 175°C:ssa suurempi osa $TiCl_4$:stä kiinnittyy yhteen OH-ryhmään.

Esimerkki 2:

Estoreagenssin käyttö

Kuumennettiin SiO_2 820°C:ssa 16 h ilmassa ja 450°C:ssa 4 h vakuumissa typpivirrassa. Laskettiin lämpötila 175°C:seen. Annettin 50°C:sen höyrystetyn heksametyylidisilatsaanin reagoida 175°C:ssa silkan kanssa. Huuhdeltiin reagenssin ylimäärä pois 175°C:sessa typessä. Nostettiin lämpötila 200°C:seen ja annettin $Cr(acac)_3$:n reagoida 3 h näin käsitellyn silikan kanssa. Huuhdottiin typellä 200°C:ssa.

Vertailunäytteeseen kiinnitettiin ainoastaan kromia $Cr(acac)_3$:sta samoissa olosuhteissa kuin yllä. Vertailunäytteen kromipitoisuus oli 0,65 p-%, kun taas silatsaanilla käsitellyssä näytteessä vastaava pitoisuus oli vain 0,08 p-%.

Esimerkki 3:

Pinnan modifiointi toistetuilla pintareaktioilla

Al_2O_3 -kerroksia voidaan kasvattaa silikan pinnalle tuomalla esikäsitellylle silikalle vuorotellen $AlCl_3$ ja H_2O -höyryä. Reaktio voidaan tehdä laajalla lämpötila-alueella, jolloin muodostuvan Al_2O_3 :n kasvunopeus riippuu reaktiolämpötilasta. Kun Al_2O_3 kiinnitettiin silikalle lämpötilassa 200°C, saatiin Al :n pintatiheys nousemaan 1, 2 ja 3 reaktiokierroksella 3,1, 5,6 ja 9,6 atomiin neliönanometriä kohti (at/nm^2). Reaktiolämpötilassa 420°C Al -pintatiheys oli yhden reaktiokierroksen jälkeen $1,7\ at/nm^2$ ja kahden kierroksen jälkeen keskimäärin $3,6\ at/nm^2$. Edelleen kolmas ja neljäs kierros johtivat kyllästystasoihin 5,6 ja vastaavasti 7,3 atomia/ nm^2 .

Esimerkki 4:

Pinnan modifiointi toistetuilla pintareaktioilla

Vastaavanhainen oksidikerros kuin Al_2O_3 voidaan tehdä TiCl_4 ja H_2O -höyryä käyttäen vuorottain esikäsitelylle silikalle. Kasvunopeus on myös riippuvainen reaktiolämpötilasta. Lisäksi muodostuvan TiO_2 :n rakennetta voidaan muuttaa reaktiolämpötilaa nostamalla.

Kuviossa 1 on esitetty Ti-pitoisuus, kun on valmistettu 1 ja 2 reaktiokierroksella TiO_2 200°C :ssa ja 450°C :ssa.

Esimerkki 5:

Kemiallisesti eri tavalla reagoivien reagenssien käyttö

Sarja SiO_2 kantajia esikäsiteltiin eri lämpötiloissa 16 h ilmassa ja lisäksi 4 h vakuumissa 70 mbar:n paineessa joko esikäsittelylämpötilassa tai 450°C :ssa, kun esikäsittely oli tehty $450\dots 820^\circ\text{C}$:ssa. Noin 7 g SiO_2 kuumennettiin typessä 70 mbar:n paineessa reaktiolämpötilaan, joka oli 220°C . Annettiin kromyylikloridin reagoida 3 h ajan silikan kanssa, minkä jälkeen huuhdeltiin typellä samassa lämpötilassa. Toisessa sarjassa reagenssina oli $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -höyry, jonka annettiin reagoida 3 tunnin ajan silikan kanssa. Kromipitoisuudet määritettiin kummastakin sarjasta. Pitoisuudet esikäsittelylämpötilan funktiona on esitetty kuviossa 2. Kromipitoisuudet säätivät esikäsittelylämpötilan funktiona, mutta kyllästystaso on erilainen eri reagensseilla.

Esimerkki 6:

Kemiallisesti eri tavalla reagoivien reagenssien käyttö

Al_2O_3 :a (Grace, pinta-ala $280 \text{ m}^2/\text{g}$, hiukkaskoko $0,5\dots 1,0 \text{ mm}$) kuumennettiin 420°C :ssa 16 tuntia ilmassa ja 3 tuntia vakuumissa typpivirrassa. Annettiin WCl_6 -höyryyn reagoida aluminioksidin kanssa 4 tuntia 420°C :ssa. Vastaava koe tehtiin käyttäen reagenssina WOCl_4 :a. Kummastakin näytteestä määritettiin W-pitoisuus ja saatiin kyllästystasaksi 2,3 p-% W,

kun käytettiin WCl_6 , ja 3,6 p-% WOCl_4 :llä. Erilaista kyllästystasoa voitaneen selittää kemiallisesti erilaisten reagenssien käytöllä.

Esimerkki 7:

Molekyylikoeltaan erikokoisten reagenssien käyttö

Kuumennettiin SiO_2 :ta 450°C:ssa 126 h ilmassa ja 4 h vakuumissa (typessä). Annettiin kromyylikloridin reagoida 200°C:n lämpötilassa silikan kanssa, jolloin Cr:n kyllästystasoksi saatiin 3,7 p-%, eli 1,4 Cr-atomia/ nm^2 . Samoin esikäsite-tylle silikalle kromiasetyyliasetonaatti antoi kyllästystasoksi 1,4 p-% 200°C:ssa, eli 0,54 Cr-atomi/ nm^2 . Kromyylikloridista saadaan tällöin 2,6-kertainen Cr-pitoisuus kromiasetyyliasetonaattiin verrattuna. Kromyylikloridi- ja kromiasetyyliasetonaattimolekyylien pinta-alojen suhde on 12:3,6.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä kantajasta ja ainakin yhdestä katalyyttisesti aktiivisesta aineesta koostuvan heterogenisen katalyytin valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan

- reagenssi, joka sisältää katalyyttisesti aktiivista osaslajia tai tämän prekursoria, syötetään reaktioon, jossa se höyryfaasissa saatetaan reagoimaan kantajan pinnan kanssa,

tunneta siitä, että

- reaktion lämpötila asetetaan sellaiseen arvoon, jossa niiden pintasidospaikkojen määrä, jotka asetetun lämpötilan, syötettävän reagenssin sekä kantajan pinnan kemiallisen rakenteen mukaan ovat käytettävissä pysyvän pintareaktiotuotteen aikaansaamiseksi reagenssin ja kantajan pinnan reagoidessa, ainakin likimain vastaa katalyyttisesti aktiivisen aineen haluttua määrää valmistettavassa katalyytissä ja
- ainakin oleellisesti kaikki käytettävissä olevat pintasidospaikat saatetaan reagoimaan syötettävän reagenssin kanssa pitämällä katalyyttireagenssin höyrynpaine niin korkeana ja reagenssin ja kantajan välisen vuorovaikutuksen kesto niin pitkänä, että pinnan kanssa vuorovaikutuksessa olevan reagenssin määrä on ainakin yhtä suuri kuin mainittujen pintasidospaikkojen määrä,

jolloin asetettavan lämpötilan alarajana on reagenssin höyrystymislämpötila reaktiotilassa vallitsevissa olosuhteissa ja sen ylärajana on se lämpötila, jossa reagenssi alkaa oleellisesti kemiallisesti kaasufaasissa hajota.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lämpötila asetetaan arvoon, jossa syötettävä reagenssin kanssa reagoi pysyvän pintasidoksen muodosteen vain osa kaikista niistä pinnan sidospaikoista, jotka periaatteessa ovat käytettävissä lämpötilan ala- ja ylärajan välisellä lämpötila-alueella

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lämpötila saatetaan arvoon, jossa syötettävän reagenssin kanssa reagoivat keskenään samansuuruisen aktivointienergian omaavat pintasidospaikat.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lämpötila saatetaan arvoon, jossa syötettävän reagenssin kanssa reagoivat ainakin kahden eri korkean aktivointienergiakynnyksen omaavat pintasidospaikat.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kantajan pinnan käytettäväissä olevien pintasidospaikkojen lukumäärää muutetaan ennen reagenssin syöttämistä käsittelymällä pintaan estoreagensillä, joka deaktivoi osan pinnan sidospaikoista.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kantajan pinnan käytettäväissä olevien pintasidospaikkojen lukumäärää lisätään ennen reagenssin syöttämistä käsittelymällä pintaan kemiallisesti sopivan reagenssin.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reagenssinä käytetään vesihöyryä.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kantajan pinnan kemiallista luonnetta muutetaan toistuvien pintareaktioiden avulla ennen katalyyttisesti kiinnostavan reagenssin ja pinnan välistä reaktiota.

9. Menetelmä kantajasta ja ainakin yhdestä katalyyttisesti aktiivisesta aineesta koostuvan heteroogenisen katalyytin valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan

- reagenssi, joka sisältää katalyyttisesti aktiivista osaslajia tai tämän prekursoria, syötetään reaktioon, jossa se höryfaasissa saatetaan reagoimaan kantajan pinnan kanssa,

tunnettu siitä, että

- syötettävä reagenssi valitaan siten, että niiden pintasidospaikkojen määrä, jotka käytettävän reagenssin, asetetun lämpötilan sekä kantajan pinnan kemiallisen rakenteen mukaan ovat käytettävissä pysyvän pintareaktiotuotteen aikaansaamiseksi reagenssin ja kantajan pinnan reagoidessa, ainakin likimain vastaa katalyyttisesti aktiivisen aineen haluttua pitoisuutta valmistettavassa katalyytissä ja
- ainakin oleellisesti kaikki käytettävissä olevat pintasidospaikeet saatetaan reagoimaan syötettävän reagenssin kanssa pitämällä katalyyttireagenssin höyrynpaine niin korkeana ja reagenssin ja kantajan välisen vuorovaikutuksen kesto niin pitkänä, että pinnan kanssa vuorovaikutuksessa olevan reagenssin määrä on ainakin yhtä suuri kuin mainittujen pintasidospaikkojen määrä.

10 Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että syötettävä reagenssi valitaan siten, että vain osa kaikista asetetussa lämpötilassa käytettävissä olevista pintasidospaikoista voi reagoida pysyvän reaktiotuotteen muodostaen reagenssin kanssa.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valitetaan sellainen reagenssi, joka reagoi vain kemiallisesti samankaltaisten pintasidospaikkojen kanssa.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valitaan reagenssi, joka reagoi vain pinnan hydroksyyliryhmien kanssa.

13. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valitaan reagenssi, joka molekyylikooltaan on niin iso, etteivät sen molekyylit voi kiinnittyä vieräkkäisiin pintasidospaikkoihin.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reagenssin ja kantajan pinnan välinen reaktio toteutetaan staattisessa kantajapatsaassa,

jonka läpi johdetaan reagenssia sisältävä suojaava virtaus nopeudella, joka ainakin likimain vastaa kantajan huokosiin reaktio-olosuhteissa toteutuvaa tunkeutumisnopeutta.

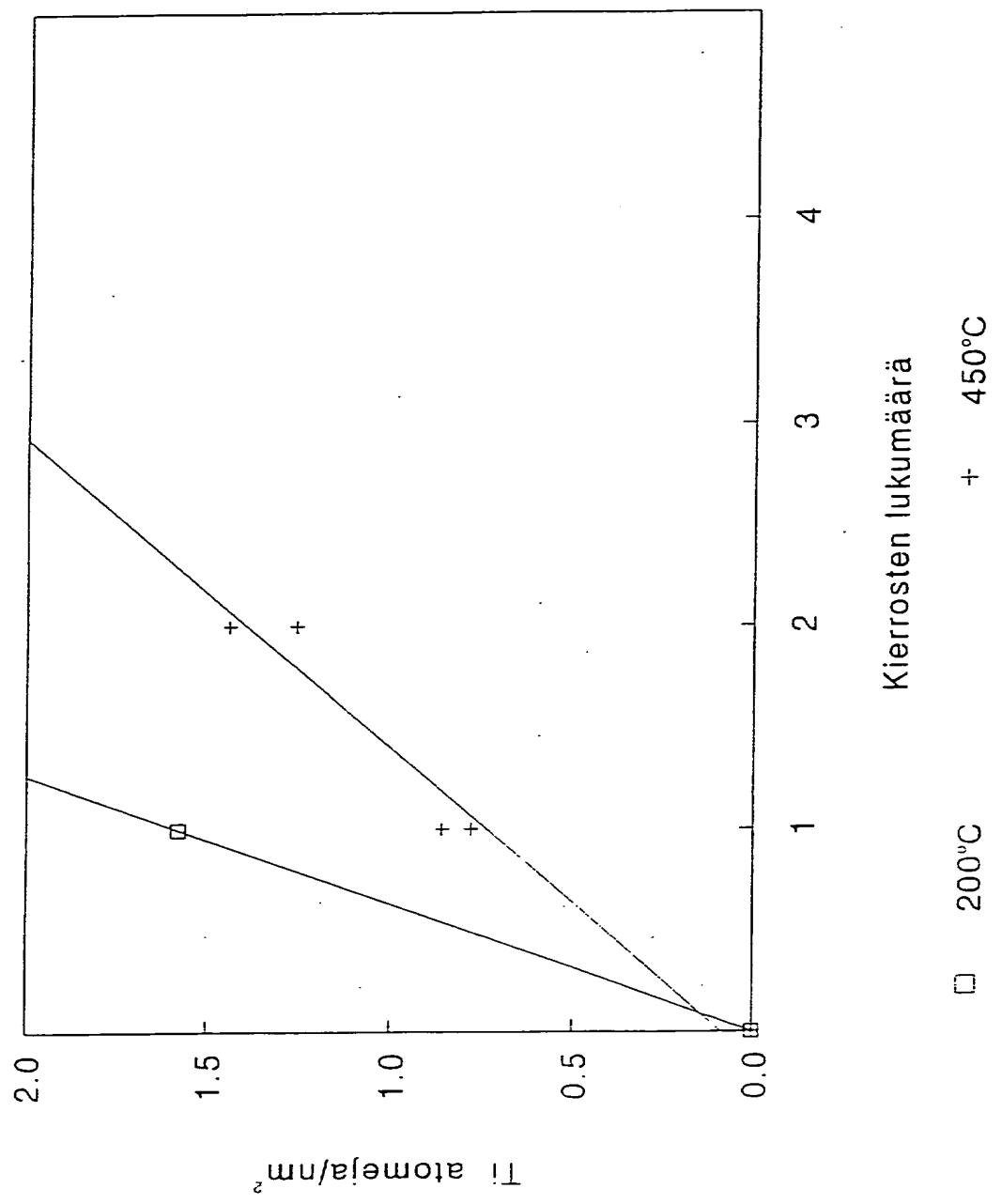


Fig. 1 Ti-pitoisuus toistuvien $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ -pintareaktoiden jälkeen.

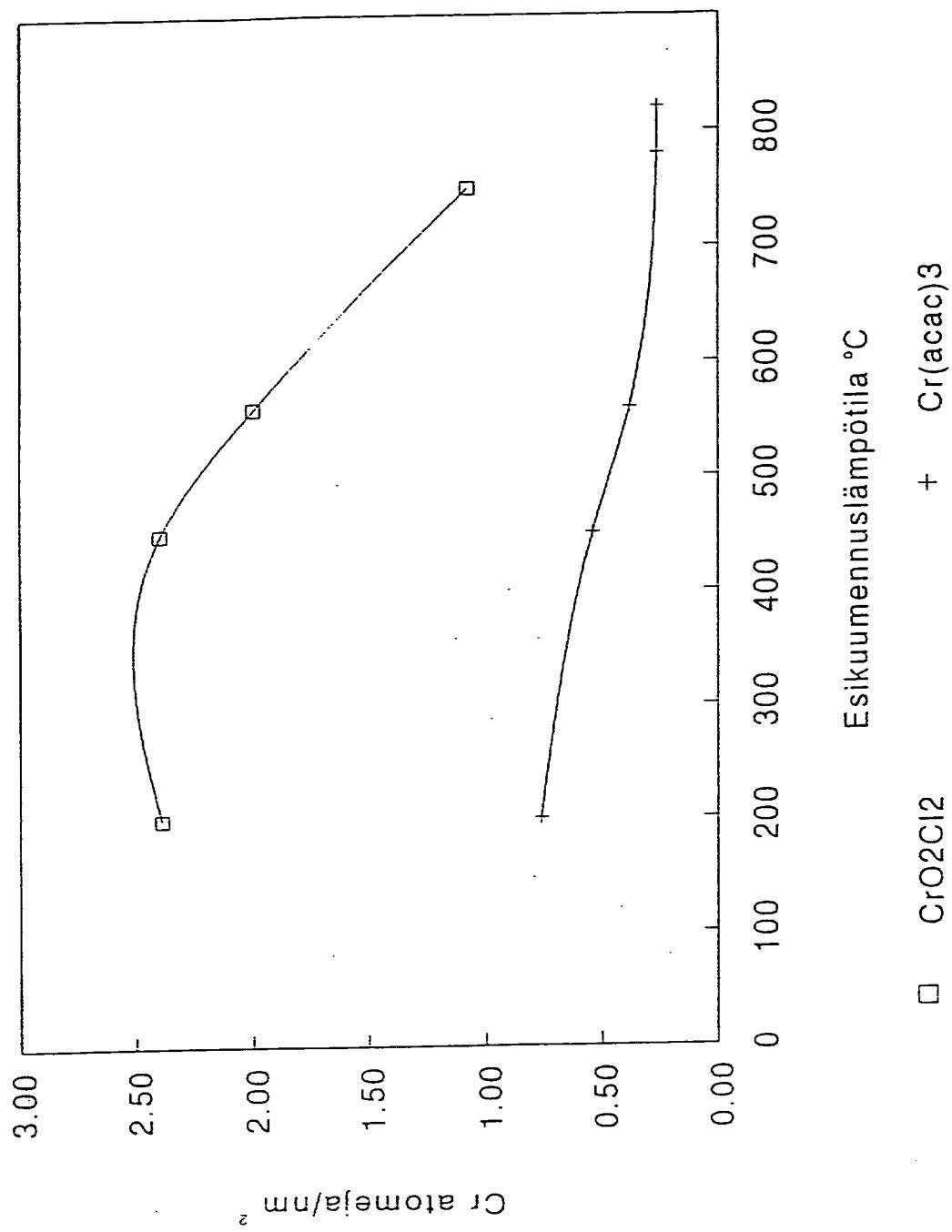


Fig. 2 Cr kiinnitetynä oksikloridista ja asetyyliasetonaatista